

(19)

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication
number:

20010091887 A

(43)Date of publication of application:
23.10.2001(21)Application number: 20010004898
(22)Date of filing: 01.02.2001
(30)Priority: 13.03.2000 KR
1020000012504(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.
(72)Inventor: JUNG, HYEON SUK
KIM, GEUN BAE
KWON, HO JIN
PARK, YONG CHEOL

(51)Int. Cl. H01M 4/36

(54) CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PREPARATION METHOD
THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: A cathode active material for a lithium secondary battery and its preparation method are provided, to improve the wattage, the lifetime and the stability and to reduce the cost by replacing LiCoO₂ with LiNiMnO₂.

CONSTITUTION: The cathode active material comprises at least one compound selected from the group consisting of the compounds of the formulas 1 to 4, and whose surface is coated by a metal oxide or a metal oxide complex. In the formulas 1 to 4 (formula 1 is $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{F}_2$; formula 2 is $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{S}_2$; formula 3 is $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{M}_2\text{O}_2\text{-aFa}$; and formula 4 is $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{M}_2\text{O}_2\text{-aSa}$), M is at least one element selected from the group consisting of Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No and Lr; $0.95 \leq x \leq 1.1$; $0 \leq y \leq 0.99$; $0 \leq z \leq 0.5$; and $0 \leq a \leq 0.5$. Preferably the metal oxide is an oxide of the metal selected from the group consisting of Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B and As; and the thickness of the metal oxide is 1-100 nm. The method comprises the steps of: preparing the powder of at least one compound selected from the group consisting of the compounds of the formulas 1 to 4; coating the powder with a metal alkoxide solution, a metal salt organic solution or a metal aqueous solution; and heating the coated powder.

&copy; KIPO 2002

Legal Status

Date of request for an examination (20010201)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (rejection)

Date of final disposal of an application (20031119)

Date of registration (00000000)

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse (2003101002708)

Date of requesting trial against decision to refuse (20030711)

특 2001-0091887

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ H01M 4/36	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2001-0091887 2001년10월23일
(21) 출원번호	10-2001-0004898	
(22) 출원일자	2001년02월01일	
(30) 우선권주장	1020000012504 2000년03월13일 대한민국(KR)	
(71) 출원인	삼성에스디아이 주식회사 김순택	
(72) 발명자	경기 수원시 팔달구 신동 575번지 권호진 충청남도천안시성성동산24번지 정현숙 충청남도천안시성성동산24번지 박용철 충청남도천안시성성동산24번지 김근배 충청남도천안시성성동산24번지	
(74) 대리인	김은진, 유미특허법인(대표변리사김원호송만호)	

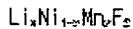
심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조방법

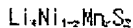
요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물 및 상기 화합물의 표면에 형성된 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물층을 포함한다.

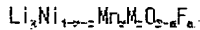
[화학식 1]



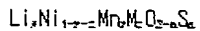
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 식에서, M은 Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.99$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.50$ 이다.)

도표도

도2

색인어

LiNiMnO2, 금속산화물, 양극활물질, 리튬이차전지

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명의 양극 활물질의 SEM 사진.

도 1b는 도 1a의 SEM 사진을 10배 확대하여 나타낸 SEM 사진.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 및 비교예의 양극 활물질의 첫 번째 저율 충방전 특성 결과를 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 첫 번째 방전 전위를 각각 나타낸 그래프.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 5는 본 발명의 양극 활물질의 XRD(X-ray diffraction) 결과를 나타낸 그래프.

도 6은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질 DSC(differential scanning calorimetry) 결과를 나타낸 그래프.

도 7은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 첫 번째 고율 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 8은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 50 사이클 후의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는 전기화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

리튬 이차 전지는 음극으로 카본 또는 그라파이트 등의 탄소재료를 사용하고, 양극으로는 칼코겐화(chalcogenide) 화합물을 사용하며, 세퍼레이터로 다공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 그리고 전해액으로 카보네이트 계열의 유기 용매를 사용한다.

양극으로 사용되는 칼코겐화 화합물의 대표적인 예로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등이 있다. 이 중에서 LiCoO_2 는 양호한 전기 전도도를 갖고, 약 3.7V 정도의 높은 전지 전압을 갖고, 수명 특성, 안정성 특성 또한 우수하며, 방전 용량도 160mAh/g으로 우수하므로, 현재 소비자들에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 물질이다. 그러나 LiCoO_2 의 가격이 비싸, LiCoO_2 의 가격이 전지내의 구성 요소(component)중 약 30% 이상을 차지하고 있기 때문에 가격 경쟁력이 떨어지는 문제점이 있다.

LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등의 Mn-계 전극 물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적고, 전지 전압도 3.9V 이상으로 LiCoO_2 보다 우수하므로 매력에 있는 물질이기는 하나, 용량이 LiCoO_2 보다 약 20% 이상 작은 120mAh/g 정도이므로 상대적으로 고용량, 박편 전지를 제조하는 데 문제가 되고 있다. LiNiO_2 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나 합성하기가 어려운 단점을 안고 있다. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 분말의 경우는 방전 용량은 LiCoO_2 에 비하여 상대적으로 큰 값(200mAh/g)을 나타내고 있으나 방전 전위가 떨어지며, 사이클 진행에 따른 수명 특성이 LiCoO_2 를 사용한 전지에 비하여 상대적으로 나쁘고 안전성 확보가 완전하지 않아 상업화되지 못하고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 전기화학적 특성이 우수하며 저렴한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

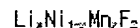
본 발명의 다른 목적은 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물 및 상기 화합물의 표면에 형성된 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

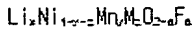
[화학식 1]



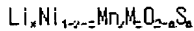
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 식에서, M은 Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.99$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.50$ 이다.)

본 발명은 또한, 상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물의 분말을 제조하는 단계; 상기 분말을 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하는 단계; 및 상기 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 열처리하는 단계를 포함하는 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물이 코팅된 하기 화학식 1 내지 4로부터 선택되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

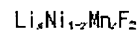
상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말은 니켈염과 망간염을 공침 방법(coprecipitation)으로 침전시켜 니켈 망간염을 제조하고 상기 니켈 망간염과 리튬염을 혼합한 후, 열처리하는 단계로 제조된다. 상기 침전 단계에서 불소염 또는 황염을 더욱 첨가할 수도 있고, 상기 혼합 단계에서 금속염을 더욱 첨가할 수도 있다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 전기화학적 특성은 우수하나 가격이 비싼 $LiCoO_2$ 를 대체하기 위하여, 가격이 Co에 비해 비교적 저렴한 Ni, Mn을 사용하고, 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고, 가격이 저렴한 $LiNiO_2$ 의 장점과 전지 전압이 우수한 $LiMnO_2$ 의 장점을 적절히 조합한 $LiNiMnO_2$ 계 활물질이다. 또한, 본 발명의 양극 활물질은 $LiNiMnO_2$ 계의 활물질의 방전 특성을 향상시키기 위하여 표면에 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물 층을 형성시킨 활물질이다. 이에 따라, 본 발명의 양극 활물질은 $LiCoO_2$ 와 전기 화학적 특성은 동일하나 매우 저렴하므로, $LiCoO_2$ 를 대체할 수 있다. 또한, 본 발명의 양극 활물질을 전지에 적용할 경우 매우 경제적으로 전기 화학적 특성(특히 수명, 고율 특성, 방전 전위, 전력량 및 열적 안정성)이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

이러한 특성을 갖는 본 발명의 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 4로 나타낼 수 있다.

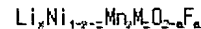
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 식에서, M은 Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.99$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.50$ 이다.)

상기 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물이며, 복합 금속 산화물은 이 금속 산화물과 양극 활물질에 포함되어 있는 금속이 반응하여 형성된 복합 금속 산화물이다.

상기 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물 층의 두께는 1 내지 100nm, 바람직하게는 1 내지 50nm이며, 산화물 층의 두께가 1nm 미만일 경우에는 활물질을 산화물로 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 100nm를 초과하는 경우에는 산화물 층이 너무 두꺼워 리튬 이온의 이동을 방해할 수 있어 바람직하지 않다.

상기 구성의 양극 활물질은 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 제조한다.

화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 분말을 제조하기 위해서는 먼저, 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 니켈 망간염을 제조한다. 상기 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트를 사용할 수 있고, 상기 망간염으로는 망간 아세테이트 또는 망간 디옥사이드를 사용할 수 있다. 상기 니켈염 및 망간염이 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 불소염 또는 황염을 함께 침전시킬 수도 있다. 이 불소염으로는 망간 플루오라이드, 리튬 플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 상기 황염으로는 망간 셀파이드, 리튬 셀파이드 등을 사용할 수 있다. 상기 불소염 및 황염도 이에 한정되는 것은 아니다.

얻어진 니켈 망간염과 리튬염을 혼합한다. 리튬염으로는 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 공정에서 금속염을 더욱 첨가할

수도 있다. 상기 금속으로는 Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, V, 란탄족 원소, 악티늄족 원소 등을 사용할 수 있으며, 상기 란탄족 원소는 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 또는 Li의 란탄족에 포함되는 모든 원소를 사용할 수 있고, 상기 악티늄족 원소는 Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Rm, Md, No 또는 Li의 악티늄족에 포함되는 모든 원소를 사용할 수 있다. 상기 금속염의 예로는 상기 금속의 산화물, 나이트레이트염, 아세테이트염 또는 수산화물일 수 있다. 이 혼합 공정은 건식으로 실시할 수도 있고, 혼합 매질로 유기 용매를 사용하여 습식으로 실시할 수도 있다. 유기 용매로는 에탄올 등의 알코올 또는 아세톤을 사용할 수 있다.

제조된 혼합물의 전구체를 건조 공기 블로잉(blowing) 조건에서 1차 열처리하면 상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말이 제조된다. 상기 1차 열처리 공정은 200 내지 900°C에서 1 내지 20시간 동안 산화 분위기 하에서 실시한다. 1차 열처리 공정을 200°C보다 낮은 온도에서 실시할 경우에는 사용하는 화합물간의 반응이 충분하지 않고, 900°C보다 높은 온도에서 실시할 경우에는 결정 구조 내의 Li의 증발에 의한 불안정한 구조가 형성되는 문제점이 있다. 또한, 1차 열처리 공정을 1시간 미만의 시간으로 실시할 경우에는 결정화가 이루어지지 않는 문제점이 있고, 20시간을 초과하는 시간 동안 실시할 경우에는 결정화가 과도하게 일어나거나 또는 결정 구조 내의 Li의 증발에 의한 불안정한 구조가 형성되는 문제점이 있다.

제조된 분말의 코팅 용액으로 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액을 사용한다. 코팅 용액 제조시 사용되는 금속으로는 알코올, 유기 용매 또는 물에 용해되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As 등이 있으며, 이중 Al이 바람직하다.

상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올에 금속 또는 금속 알콕사이드를 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다. 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올을 사용할 수 있다. 상기 금속염 유기 용액은 유기 용매에 금속염을 용해시켜 제조하거나, 이 혼합물을 환류시켜 제조할 수 있다. 금속염 유기 용액 제조시 사용가능한 유기 용매로는 헥산, 클로로포름, 테트라하이드로퓨란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤 등이 있다. 상기 금속 수용액은 물에 대하여 금속 또는 금속 산화물을 혼합하여 제조하거나, 물과, 금속 또는 금속 산화물의 혼합물을 환류시켜 제조한다.

상기 금속 알콕사이드 용액 중, Si 알콕사이드 용액의 대표적인 예로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라오르토실리케이트(tetraorthosilicate) 용액이 있으며, 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조한 테트라에틸 오르토실리케이트를 사용할 수도 있다. 상기 금속 수용액의 대표적인 예로는 바나듐 옥사이드, 암모늄 바나데이트 수용액 등이 있다.

금속 알콕사이드 용액 제조시 첨가되는 금속 또는 금속 알콕사이드의 양은 알코올에 대하여 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다. 금속염 유기 용액 제조시 첨가되는 금속염의 양은 유기 용매에 대하여 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다. 금속 수용액 제조시 첨가되는 금속 또는 금속 산화물의 양은 물에 대하여 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%이다. 상기 금속의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 20 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

이와 같이 제조된 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 코팅(encapsulation)한다.

상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(chemical Vapor Deposition)법, 침적법(impregnation)인 딥 코팅(dip coating)법 등 일반적인 코팅 방법을 사용할 수 있으나, 가장 간편한 코팅법인 단순히 분말을 코팅 용액에 담그었다가 빼내는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 공기중에서 건조한 후, 2차 열처리한다. 상기 2차 열처리 공정은 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 100 내지 800°C에서 5 내지 20시간 동안 실시한다. 상기 2차 열처리 공정을 100°C 미만의 온도에서 실시하는 경우에는 표면에 새로운 금속 산화물 층이 형성되지 않는 문제점이 있고, 800°C를 초과하는 온도에서 실시할 경우에는 과도한 반응에 의하여 금속염이 결정 구조 속으로 도핑되는 문제점이 있다. 또한, 상기 2차 열처리 공정을 상술한 범위를 벗어나는 시간 동안 실시하는 경우에도, 온도 조건에 따른 문제점이 발생한다. 이 공정에서 표면에 금속 산화물 층 또는 복합 금속 산화물 층이 형성된 상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질이 형성된다. 복합 금속 산화물은 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액과 활물질에 포함된 금속이 서로 반응하여 형성될 수 있다.

상술한 방법으로 제조된 본 발명의 양극 활물질은 구형의 형상을 갖는 분말로서, LiCoO₂와 동등 이상의 방전 용량을 나타낸다. 또한, LiCoO₂는 고가의 CoO₂를 출발 물질로 사용함에 따라 제조 가격이 많이 드나(LiCoO₂ 제조 가격 중에서 CoO₂의 가격 비중이 70% 이상), 본 발명의 양극 활물질은 그 값이 저렴한 니켈염, 망간염을 사용함으로써 제조 가격을 현저히 낮출 수 있다. 또한, 본 발명의 양극 활물질은 그 표면에 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물 층이 형성되어 있어, 니켈망간계 양극 활물질을 전지에 사용할 경우 발생할 수 있는 방전 말기의 전압 저하를 방지할 수 있다. 따라서, 본 발명의 양극 활물질은 용량과 가격면에서 LiCoO₂를 대체할 수 있다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

공침 방법에 의하여 니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드를 9:1의 몰비로 침전시켜 NiMnO(OH)를 제조하였다. NiMnO(OH)에 LiOH를 첨가하여 막자 사발에서 혼합하였다.

얻어진 혼합물인 전구체를 건조 공기 블로잉 조건에서 700°C, 20시간동안 1차 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 조성의 양극 활물질용 분말을 합성하였다. 합성한 분말에 대하여 SEM으로 입자의 크기와 형상 그리고, XRD로 구조를 확인하였다. 이 분말을 5 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액에 침적시킨 후 약 10분간 교반하여 분말 표면에 균일하게 Al-이소프로폭사이드 용액이 입혀지게 하였다. Al-이소프로폭사이드 용액이 표면에 도포된 분말을 공기 중에서 약 2시간 정도 건조시켰다.

Al-이소프로폭사이드 용액이 표면에 도포된 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 분말을 건조 공기 블로잉 조건, 300°C에서 10시간동안 2차 열처리하여 표면에 Al_2O_3 층이 형성된 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 분말을 합성하였다.

제조된 양극 활물질/도전제로 슈퍼 P/결합제로 폴리비닐리덴 플루오라이드=94/3/3의 중량비율로 극판을 제조한 후 2016 타입의 코인 전지를 제작하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 대극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1/1 부피비)의 1M LiPF_6 의 전해액과 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 코인 전지를 구성하였다.

(실시예 2)

니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드를 7:3의 몰비로 혼합하고, 10 중량%의 Al-이소프로폭사이드 용액을 사용하고, 1차 열처리를 750°C에서 12시간 동안 실시하고, 2차 열처리를 500°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 3)

니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드를 7:3의 몰비로 혼합하고, 10 중량%의 Al-이소프로폭사이드 용액을 사용하고, 1차 열처리를 700°C에서 12시간 동안 실시하고, 2차 열처리를 500°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 4)

니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드를 5:5 몰비로 사용하고, 1.0 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 사용하며, 1차 열처리를 650°C에서 12시간 동안 실시하고, 2차 열처리를 700°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 5)

니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드를 1:9 몰비로 사용하고, 1.0 중량% 농도의 Al-이소프로폭사이드 용액을 사용하며, 1차 열처리를 750°C에서 20시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 6)

니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드를 5:5 몰비로 사용하고, 5.0 중량% 농도의 테트라에틸오르토 살리케이트 용액을 사용하며, 1차 열처리를 650°C에서 12시간 동안 실시하고, 2차 열처리를 700°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 7)

니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드를 7:3 몰비로 사용하고, 5.0 중량%의 Mg 메톡사이드 용액을 사용하며, 1차 열처리를 750°C에서 12시간 동안 실시하고, 2차 열처리를 750°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 1)

Al-이소프로폭사이드 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 2의 방법으로 제조된 활물질의 SEM 사진을 도 1a에 나타내었으며, 도 1a에 나타낸 SEM 사진을 10배 확대하여 도 1b에 나타내었다. 도 1a 및 도 1b에 나타낸 것과 같이, 실시예 2의 방법으로 제조된 활물질은 그 형상이 거의 구형이며, 균일한 형상을 갖고 있다. 이와 같이 제조된 활물질의 형상이 거의 구형이므로 극판에 충전 밀도를 증가시킬 수 있어 고용량의 전지를 제조할 수 있다.

또한, 금속 산화물 층이 충방전 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 2의 전지와 비교예 1의 전지의 초기 충방전 특성을 평가하였다. 초기 충방전 특성은 4.3V-2.75V의 충방전 전위에서 0.1C로 충방전을 실시하여 평가하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에서 알 수 있듯이, 방전 전위와 방전 용량이 표면에 금속 산화물 층이 형성된 실시예 2의 전지(a)가 금속 산화물 층이 형성되지 않은 비교예 1의 전지(b)보다 우수함을 알 수 있다. 이는 표면에 형성된 금속 산화물 층으로 인해 활물질 표면 형상이 변화됨에 따라 방전 전위를 증가시키고 비방전 용량이 감소되는 것을 방지할 수 있는 것으로 보인다. 이와 같이, 방전 전위와 방전 용량이 증가됨에 따라, 도 2에 나타낸 그래프에서 전체 면적(전력량)이 실시예 2의 전지가 비교예 1의 전지보다 증가되므로, 실시예 2의 전지를 비교예 1의 전지보다 오래 사용할 수 있다.

금속 산화물 층이 첫 번째 방전 전위 감소에 미치는 효과를 더욱 확실하게 알아보기 위하여, 도 2에 나타낸 전체 비방전 용량을 100%로 환산한 경우의 비방전 용량을 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 것과 같이, 97% 용량시의 금속 산화물 층이 형성된 실시예 2에 따른 전지(a)의 방전 전위가 금속 산화물 층이 형성되지 않은 비교예 1에 따른 전지(b)보다 약 0.1V(약 3%) 정도 우수함을 알 수 있다.

또한, 실시예 2의 전지와 비교예 1의 전지의 충방전 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 것과 같이, 충방전 사이클 수명 특성이 표면에 금속 산화물 층이 형성된 실시예 2의 전지(a)가 금속 산화물 층이 형성되지 않은 비교예 1의 전지(b)보다 다소 우수함을 알 수 있다.

본 발명으로 제조된 활물질의 구조적인 특성을 알아보기 위하여, 실시예 3의 양극 활물질의 XRD를 측정하

여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

또한, 금속 산화물층이 양극 활물질의 열적 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 2의 전지와 비교예 1의 전지 및 Honjo사에서 시판하고 있는 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 활물질을 이용한 전지를 4.3V로 충전한 후, DSC를 측정하며, 그 결과를 도 6에 각각 (a), (b) 및 (c)로 나타내었다. 도 6에 나타난 것과 같이, 금속 산화물 층이 형성된 실시예 2의 전지(a)는 발열 피크가 작게 나타난 반면에, 금속 산화물 층이 형성되지 않은 비교예 1의 전지(b)와 Honjo사에서 시판하고 있는 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ (c)는 발열 피크가 크게 나타남을 알 수 있다. 이러한 발열 피크는 충전 상태의 양극 활물질이 불안정한 $\text{Li}_{1-x}\text{NiMnO}_4$ 구조를 가짐에 따라 높은 온도에서 금속과 결합되어 있는 산소(Mn-O)가 분해되며, 이렇게 분해된 산소와 전해액이 반응할 때 발생하는 열에 의해 나타나는 것이다. 이러한 발열 피크의 면적이 작을수록 활물질이 전해액과의 반응성이 작음을 의미하므로, 안정함을 알 수 있다. 따라서, 실시예 2의 활물질은 발열 피크가 작게 나타나므로, 매우 안정한 활물질임을 알 수 있다.

마울러, 금속 산화물 층이 양극 활물질의 고율(1C) 충방전 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실시예 2의 전지와 비교예 1의 전지의 첫 번째 충방전 특성 및 50 사이클 후의 충방전 특성을 측정하며 그 결과를 각각 도 7 및 도 8에 나타내었다. 도 7 및 도 8에서, a는 실시예 2, b는 비교예 1을 나타낸다. 도 7 및 도 8에 나타난 것과 같이, 금속 산화물 층이 형성된 실시예 2의 전지가 금속 산화물 층이 형성되지 않은 비교예 1의 전지보다 첫 번째 뿐만 아니라 50 사이클 후에도 충방전 전위가 높음을 알 수 있다.

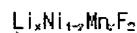
발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 양극 활물질은 경제적으로 제조할 수 있으며, 전기 화학적 특성은 매우 우수한 화합물로서 전지 특성은 우수하나 고가인 LiCoO_2 를 대체할 수 있다. 또한, 본 발명의 양극 활물질을 사용할 경우 전력량(Wh) 향상과 수명 특성의 향상, 안정성 등이 기대된다.

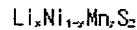
(5) 청구의 범위

청구항 1. 표면에 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물 층이 형성된 하기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

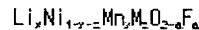
[화학식 1]



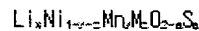
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 식에서, M은 Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.99$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.5$ 이다.)

청구항 2. 제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, 및 As로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 산화물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3. 제 1 항에 있어서, 상기 산화물 층의 두께는 1~100nm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

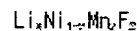
청구항 4. 하기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물의 분말을 제조하는 단계;

상기 분말을 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하는 단계; 및

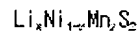
상기 금속 알콕사이드 용액, 금속염 유기 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 열처리하는 단계;

를 포함하는 금속 산화물 또는 복합 금속 산화물이 코팅된 하기한 화학식 1 내지 4로부터 선택되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

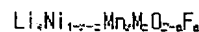
[화학식 1]



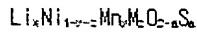
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 식에서, M은 Co, Mg, Fe, Sr, Ti, B, Si, Ga, Al, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 0.99$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 0.50$ 이다.)

청구항 5. 제 4 항에 있어서, 상기 화학식 1 내지 4로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물의 제조단계는

니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 니켈 망간염을 제조하는 단계;

상기 니켈 망간염과 리튬염을 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 1차 열처리하는 단계를

포함하는 방법으로 제조되는 것인 제조방법.

청구항 6. 제 5 항에 있어서, 상기 니켈 망간염 제조 단계에서 불소염 또는 황염을 더욱 첨가하는 것인 제조방법.

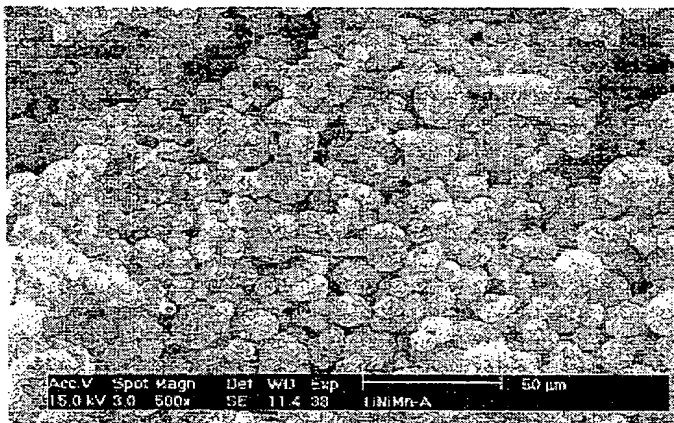
청구항 7. 제 5 항에 있어서, 상기 혼합 단계에서 금속염을 더욱 첨가하는 것인 제조방법.

청구항 8. 제 5 항에 있어서, 상기 1차 열처리 단계는 200 내지 900°C에서 1 내지 20시간 동안 실시하는 것인 제조방법.

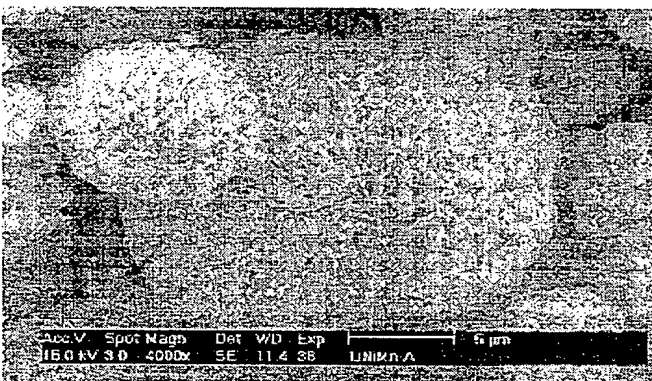
청구항 9. 제 5 항에 있어서, 상기 1차 열처리는 산화 분위기에서 실시되는 것인 제조방법.

도면

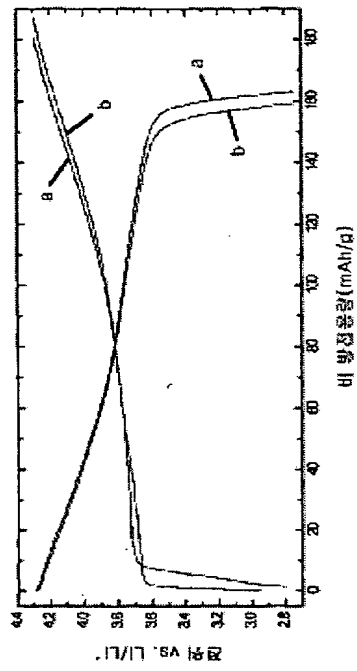
도면 1a



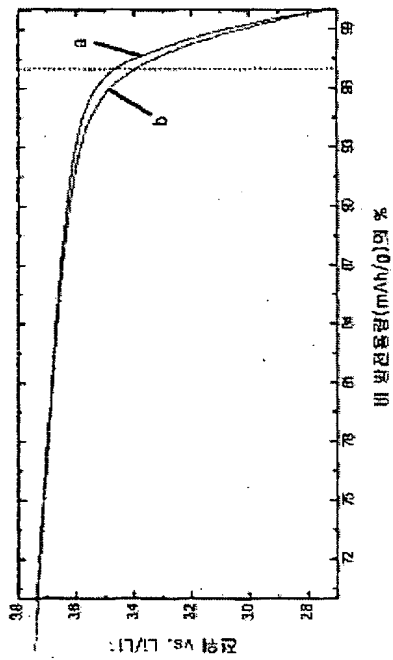
도면 1b



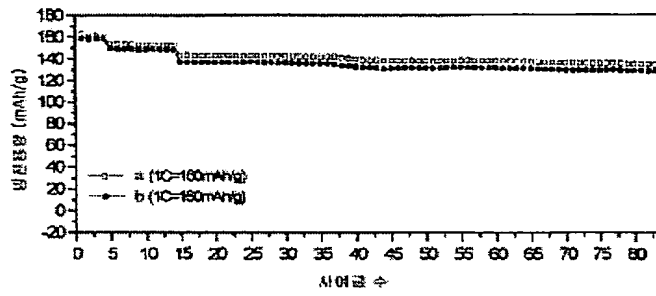
도 82



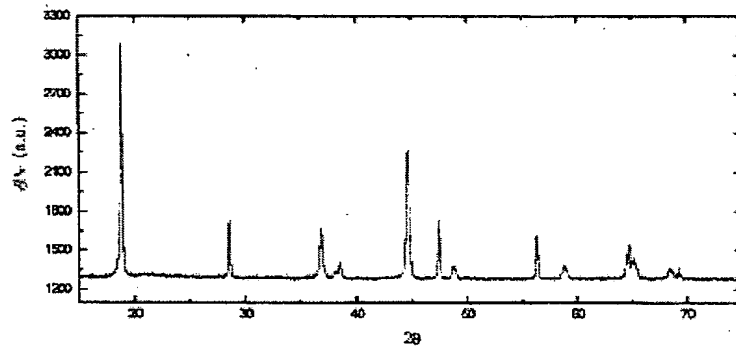
도 83



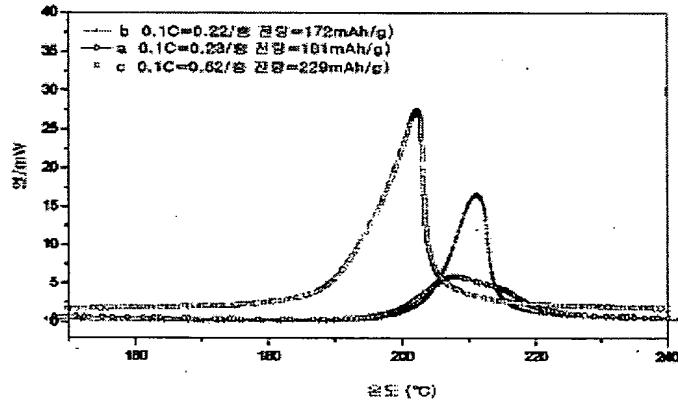
도 B4



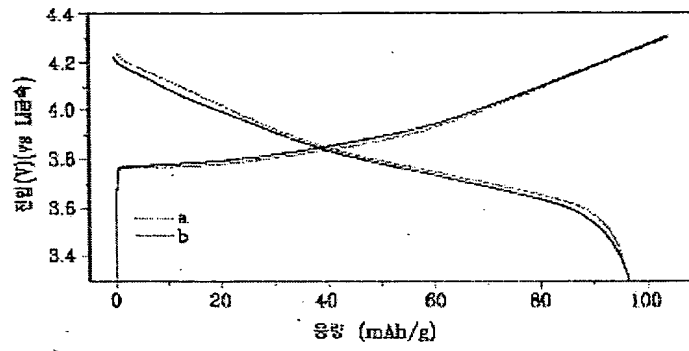
도 B5



도 B6



도 97



도 98

